



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Off nlegungsschrift**  
10 **DE 199 09 761 A 1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 D 407/04**  
C 07 D 307/80  
C 07 D 493/04  
C 09 K 19/34  
G 09 F 9/35

21 Aktenzeichen: 199 09 761.5  
22 Anmeldetag: 5. 3. 99  
43 Offenlegungstag: 21. 10. 99

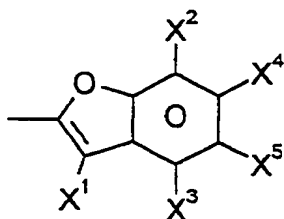
DE 199 09 761 A 1

66 Innere Priorität:  
198 17 146. 3 17. 04. 98  
71 Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:  
Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Krause,  
Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE; Tarumi, Kazuaki,  
Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Pauluth,  
Detlef, Dr., 64372 Ober-Ramstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

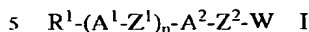
- 54 Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate  
57 Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate der Formel I  
 $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-W$ ,  
worin W



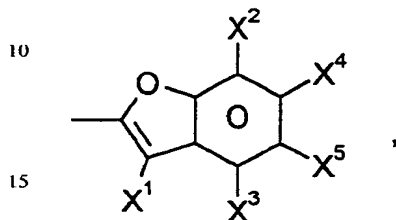
sowie  $R^1$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $n$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$  und  $X^5$  die angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

DE 199 09 761 A 1

Die Erfindung betrifft optisch inaktive Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate der Formel I

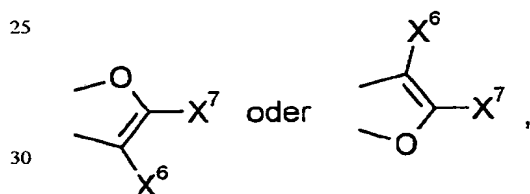


worin W



$X^1$  bis  $X^3$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN,

$X^4$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN, einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 5 C-Atomen, einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei  $X^4$  oder  $X^5$  F, Cl oder CN bedeutet, wenn der andere dieser beiden Reste F oder CN ist, oder zusammen auch



$X^6$  und  $X^7$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN oder einer dieser beiden Reste auch  $-(Z^3-A^3)_m-R^2$ ,

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder  $CF_3$  oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,  $\diamond$ , -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,  $A^1$  bis  $A^3$  jeweils unabhängig voneinander einen

- trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können
- 1,4-Cyclohexenylrest,
- 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können
- Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste a), b) und c) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

$Z^1$  bis  $Z^3$  jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, und

m + n 0, 1 oder 2

bedeuten.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen der allgemeinen Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB (electrically controlled birefringence), dem Effekt der dynamischen Streuung oder dem IPS-Effekt (In-plane-switching-Effekt) beruhen. Die gewinkelten Verbindungen der Formel I, in denen  $X^6$  eine mesogene Gruppe  $-(Z^3-A^3)_m-R^2$  bedeutet, besitzen hervorragende Eigenschaften für Anwendungen, die auf dem flexoelektrischen Effekt beruhen. Die bisher für die genannten Zwecke eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, besonders für Displayanwendungen und insbesondere für TFT- und STN-Displays, geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien, besonders geeignet für Displayanwendungen

und insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und weisen vorteilhafte Werte für die "holding ratio" auf. Insbesondere zeichnen sich die Verbindungen der Formel I durch negative bis stark positive dielektrische Anisotropien  $\Delta\epsilon$ , mittlere bis sehr hohe optische Anisotropien  $\Delta n$  und ein günstiges Phasenverhalten aus. Insbesondere die Verbindungen der Formel I, in denen die mesogenen Gruppen  $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2$ - und  $-(Z^3-A^3)_m-R^2$  einen Rest der Formel



bedeuten, zeichnen sich durch sehr hohe optische Anisotropien  $\Delta n$  aus. Dies gilt ganz besonders für die Benzo[1,2-b;4,5-b']difurane der Formel I.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein.

Aus der JP 07179856 sind ähnliche Benzofurane bekannt, die jedoch vorzugsweise für Anwendungen in smektischen Phasen geeignet sind.

Auch in der EP 0694599 werden ähnliche Benzofurane offenbart. Diese Verbindungen sind jedoch optisch aktiv und enthalten ein asymmetrisches C-Atom, an welches ein Fluoratom oder eine  $\text{CF}_3$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppe gebunden ist.

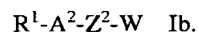
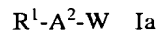
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, wobei die flüssigkristallinen Medien mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige flüssigkristalline Medien enthalten.

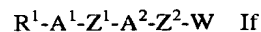
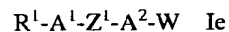
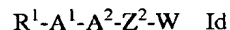
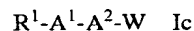
Vor- und nachstehend haben  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ , m, n,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ ,  $X^5$ ,  $X^6$  und  $X^7$  die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Diti einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Cl, F oder CN substituiert sein können.

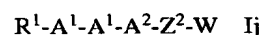
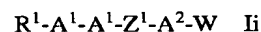
Die Verbindungen der Formel I umfassen Verbindungen mit einem Ring in der mesogenen Gruppe  $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2$  der Teilformeln Ia und Ib:

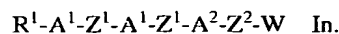
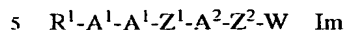
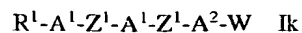


Verbindungen mit zwei Ringen in der mesogenen Gruppe  $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2$  der Teilformeln Ic bis If:



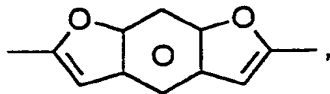
sowie Verbindungen mit drei Ringen in der mesogenen Gruppe  $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2$  der Teilformeln Ig bis In:



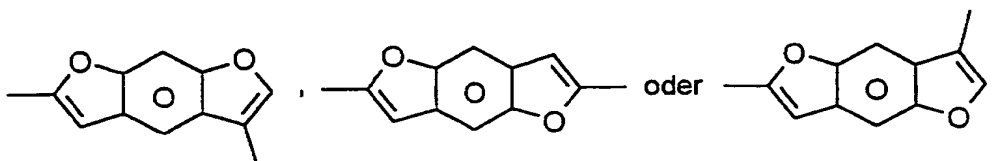


Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, Ig, Ih und Ii bevorzugt.

10 Im folgenden bedeutet W' eine Gruppe

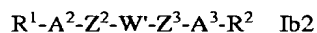
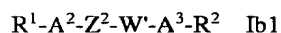
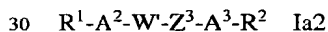


15



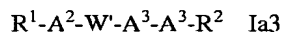
20

25 Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib umfassen neben den Verbindungen, in denen  $X^6$  und  $X^7$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN oder  $R^2$  ( $m = 0$ ) bedeuten, auch Verbindungen mit zwei Ringen in den mesogenen Gruppen  $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$  und  $-(Z^3-A^3)_m-R^2$  der Teilformeln Ia1 bis Ib2:

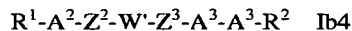
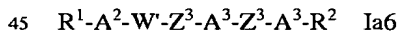
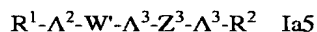


35

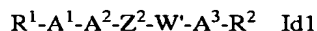
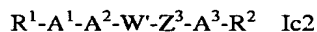
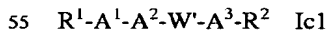
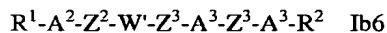
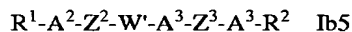
sowie Verbindungen mit drei Ringen in den mesogenen Gruppen  $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2$  und  $(Z^3-A^3)_m-R^2$  der Teilformeln Ia3 bis If2:



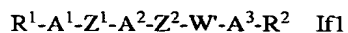
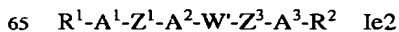
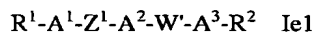
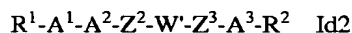
40



50



60



$R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-W^1-Z^3-A^3-R^2$  If2.

Unter den Verbindungen Ia1 bis If2 sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia1 und Ib2 bevorzugt.  
Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa und Iac:

$R^1$ -Phe-W Iaa

$R^1$ -Cyc-W Iab

$R^1$ -Dio-W Iac.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba und Ibb:

$R^1$ -Phe- $Z^2$ -W Iba

$R^1$ -Cyc- $Z^2$ -W Ibb.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Ici:

$R^1$ -Cyc-Cyc-W Ica

$R^1$ -Cyc-Phe-W Icb

$R^1$ -Cyc-Dio-W Icc

$R^1$ -Phe-Phe-W Icd

$R^1$ -Pyr-Phe-W Ice

$R^1$ -Phe-Cyc-W Icf

$R^1$ -Dio-Phe-W Icg

$R^1$ -Pyr-Phe-W Ich

$R^1$ -Dio-Cyc-W Ici.

Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icb, Icc, Icd, Icf und Ici besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idg:

$R^1$ -Cyc-Cyc- $Z^2$ -W Ida

$R^1$ -Cyc-Phe- $Z^2$ -W Idb

$R^1$ -Phe-Phe- $Z^2$ -W Idc

$R^1$ -Pyr-Phe- $Z^2$ -W Idd

$R^1$ -Pyr-Phe- $Z^2$ -W Ide

$R^1$ -Cyc-Phe- $CH_2CH_2$ -W Idf

$R^1$ - $A^1$ -Phe- $CH_2CH_2$ -W Idg.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Ieh:

$R^1$ -Cyc- $Z^1$ -Cyc-W Iea

$R^1$ - $A^1$ - $CH_2CH_2$ - $A^2$ -W Ieb

$R^1$ -Cyc- $Z^1$ -Phe-W Iec

$R^1$ - $A^1$ -OCO-Phe-W Ied

$R^1$ -Phe- $Z^1$ -Phe-W Iee

$R^1$ -Pyr- $Z^1$ - $A^2$ -W Ief

$R^1$ -Pyd- $Z^1$ - $A^2$ -W Ieg

$R^1$ -Dio- $Z^1$ - $A^2$ -W Ieh.

- 5 Darunter sind diejenigen der Teilformeln Iea, Ieb, Iec und Iee besonders bevorzugt.  
Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ife:

$R^1$ -Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- $A^2$ - $Z^2$ -W Ifa

10  $R^1$ - $A^1$ -COO-Phe- $Z^2$ -W Ifb

$R^1$ -Cyc- $Z^1$ -Cyc- $Z^2$ -W Ifc

$R^1$ -Phe- $Z^1$ -Phe- $Z^2$ -W Ifd

15  $R^1$ -Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Phe- $Z^2$ -W Ife.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ig bis In umfassen diejenigen der Teilformeln Io bis Iv:

20  $R^1$ - $A^1$ -Cyc-Cyc-W Io

$R^1$ - $A^1$ -Cyc-Phe-W Ip

$R^1$ - $A^1$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- $A^1$ -Phe-W Iq

25  $R^1$ -Cyc- $Z^1$ - $A^1$ - $Z^1$ -Phe-W Ir

$R^1$ -Phe-Phe-Phe-W Is

30  $R^1$ -Phe- $Z^1$ - $A^1$ -Phe-W It

$R^1$ - $A^1$ -Phe- $Z^1$ -Phe-W Iu

$R^1$ - $A^1$ - $Z^1$ -Cyc-Phe- $Z^2$ -W Iv.

- 35 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ia1 und Ib2 umfassen diejenigen der Teilformeln Ia1a bis Ia1d und Ib2a bis Ib2e:

$R^1$ -Cyc-W'-Cyc- $R^2$  Ia1a

40  $R^1$ -Cyc-W'-Phe- $R^2$  Ia1b

$R^1$ -Phe-W'-Phe- $R^2$  Ia1c

45  $R^1$ -Phe-W'-Cyc- $R^2$  Ia1d

$R^1$ -Cyc- $Z^2$ -W'- $Z^3$ -Cyc- $R^2$  Ib2a

$R^1$ -Cyc- $Z^2$ -W'- $Z^3$ -Phe- $R^2$  Ib2b

50  $R^1$ -Phe- $Z^2$ -W'- $Z^3$ -Phe- $R^2$  Ib2c

$R^1$ -Phe- $Z^2$ -W'- $Z^3$ -Cyc- $R^2$  Ib2d

55  $R^1$ -Phe-C $\equiv$ C-W'-C $\equiv$ C-Phe- $R^2$  Ib2e.

Darunter sind diejenigen der Teilformeln Ib2e besonders bevorzugt.

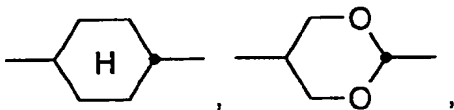
- In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl, ferner bevorzugt Alkoxy. Besonders bevorzugt sind  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger unsubstituierter Alkylrest oder ein geradkettiger unsubstituierter Alkenylrest. Unter den Alkenylresten sind Vinyl und die 1E- und 3E-Alkenylreste bevorzugt.

$A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bco, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

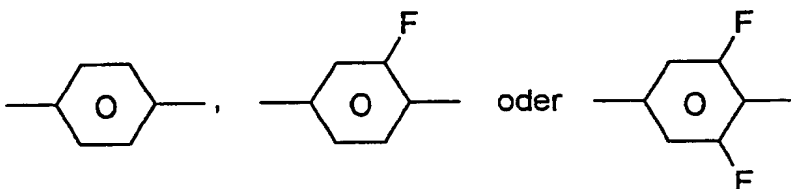
- Ist der Ring  $A^1$  zweimal vorhanden, so können die beiden Ringe gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben. Das-  
selbe gilt auch für den Ring  $A^3$  und für die Brücken  $Z^1$  und  $Z^3$ .

$A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  bedeuten bevorzugt jeweils unabhängig voneinander 1,3-Dioxan-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiertes 1,4-Phenylen.

Besonders bevorzugt bedeuten  $A^1$  und  $A^2$



5



10

A<sup>3</sup> bedeutet besonders bevorzugt

15



20

m ist vorzugsweise 0 oder 1.

n ist vorzugsweise 0 oder 1.

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt -C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt -C≡C- oder eine Einfachbindung und außerordentlich bevorzugt eine Einfachbindung.

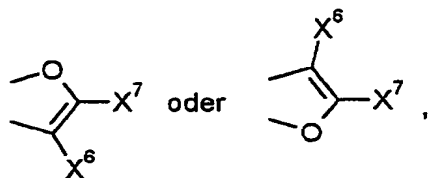
25

Z<sup>3</sup> bedeutet bevorzugt -C≡C- oder eine Einfachbindung.

X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> bedeuten jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise H, F oder Cl, insbesondere bevorzugt H oder F.

X<sup>4</sup> und X<sup>5</sup> bedeuten jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise H, F, Cl, CN, einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest oder zusammen auch

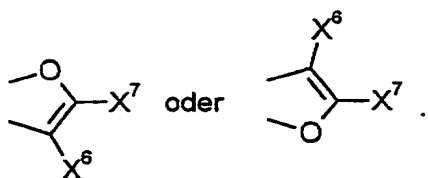
30



35

insbesondere bevorzugt H, F oder zusammen auch

40



45

X<sup>6</sup> und X<sup>7</sup> bedeuten jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise H, F, Cl oder einer dieser beiden Reste auch -(Z<sup>3</sup>-A<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>2</sup>, insbesondere H, F oder einer dieser beiden Reste auch -(Z<sup>3</sup>-A<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-R<sup>2</sup>.

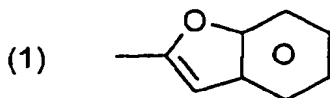
50

In einer bevorzugten Ausführungsform ist einer der Reste X<sup>4</sup> oder X<sup>5</sup> ein durch ein oder mehrere Fluoratome substituierter Alkyl- oder Alkoxyrest oder ein durch ein oder mehrere Fluoratome substituierter Alkenyl- oder Alkenyloxyrest, und die Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> sowie der andere der Reste X<sup>4</sup> oder X<sup>5</sup> bedeuten H.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist einer der Reste X<sup>4</sup> oder X<sup>5</sup> ein durch ein oder mehrere Fluoratome substituierter Alkyl- oder Alkoxyrest oder ein durch ein oder mehrere Fluoratome substituierter Alkenyl- oder Alkenyloxyrest, und mindestens einer der Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> oder der andere der Reste X<sup>4</sup> oder X<sup>5</sup> besitzt eine andere Bedeutung als H, vorzugsweise F, Cl oder CN.

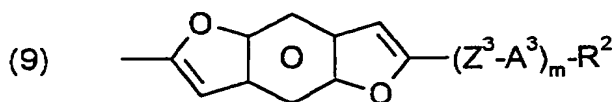
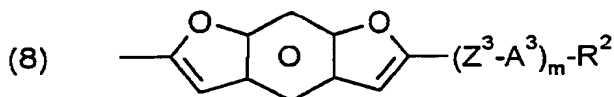
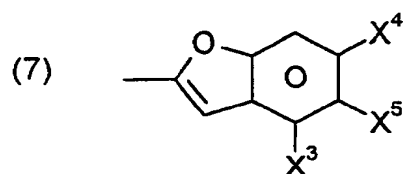
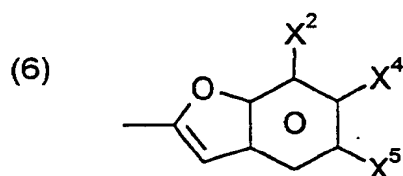
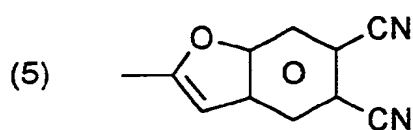
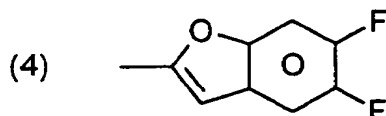
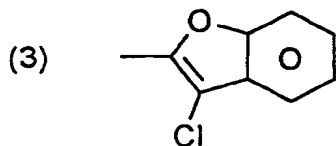
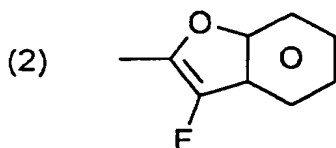
55

Die Formeln (1) bis (9) stellen bevorzugte Bedeutungen des Strukturelements W dar:



60

65

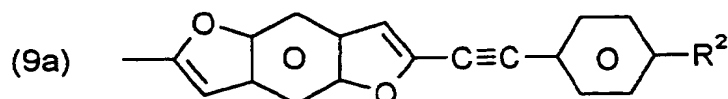
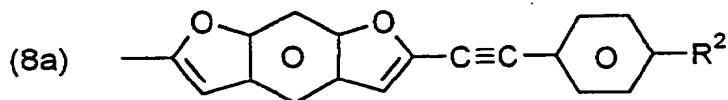


Besonders bevorzugte Bedeutungen des Strukturelements W stellen die Formeln (1), (2), (6), (7), (8) und (9) dar.

Unter der Formel (6) sind diejenigen Verbindungen bevorzugt in denen  $X^4$  einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest bedeutet und die Reste  $X^2$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander H oder F sind.

Unter der Formel (7) sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, in denen  $X^5$  einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest bedeutet und die Reste  $X^3$  und  $X^4$  jeweils unabhängig voneinander H oder F sind.

Bevorzugte Unterformeln der Formeln (8) und (9) sind diejenigen der Formeln (8a) und (9a):





Unter den Verbindungen der Formeln (8a) und (9a) sind diejenigen der Formel (9a) bevorzugt.

Unter den genannten Verbindungen sind insbesondere diejenigen Verbindungen der Formeln (1) und (9a) bevorzugt. Ganz außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (1).

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  in den vor- und nachstehenden Formeln jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeuten, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy oder Undecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen Alkenylrest bedeuten, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen Alkenyloxyrest bedeuten, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyloxy, Prop-1- oder Prop-2-enyloxy, But-1-, 2- oder But-3-enyloxy, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyloxy, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyloxy, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyloxy, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyloxy, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyloxy, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyloxy.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest bedeuten, in dem eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese Gruppen bevorzugt benachbart. Somit beinhaltet dieser Rest eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acetyloxy Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen Alkenylrest bedeuten, in dem eine der Doppelbindung benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch -CO- oder -CO-O- oder -O-CO- ersetzt ist, so kann dieser Rest geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl oder 8-Methacryloyloxyoctyl.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen einfach durch CN oder  $\text{CF}_3$  substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeuten, so sind diese Reste vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder  $\text{CF}_3$  in  $\omega$ -Position.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeuten, so sind diese Reste vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution ist der Fluor- oder Chlorsubstituent vorzugsweise in  $\omega$ -Position.

Falls  $X^4$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest bedeuten, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig und haben 1 bis 4 C-Atome. In diesem Fall bedeuten  $X^4$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander insbesondere bevorzugt  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $\text{OCHF}_2$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{OC}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CF}_3$  oder  $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ . Unter diesen Resten sind diejenigen mit 1 oder 2 C-Atomen ganz außerordentlich bevorzugt.

Falls  $X^4$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkenyl- oder Alkenyloxyrest bedeuten, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig und haben 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. In diesem Fall bedeuten  $X^4$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander insbesondere bevorzugt  $\text{CH}=\text{CHF}$ ,  $\text{CH}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{OCH}=\text{CF}_2$ ,  $\text{OCF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{OCF}=\text{CFCF}_3$  oder  $\text{OCF}=\text{CF-C}_2\text{F}_5$ .

Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe  $R^1$  und/oder  $R^2$  können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste  $R^1$  und/oder  $R^2$  sind Isopropyl, Isobutyl (= 2-Methylpropyl), Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy oder 3-Methylbutoxy.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln II bis II3:



12

13



15

16

17

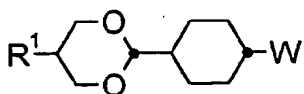
18

19

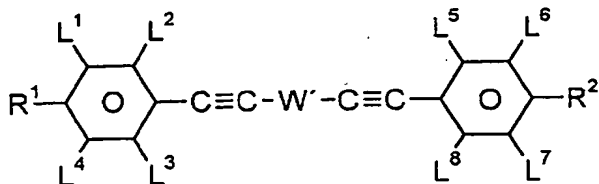
110

111

65



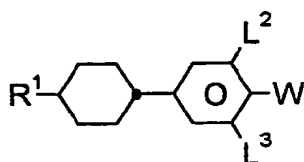
I12



I13

$L^1$  bis  $L^8$  = jeweils unabhängig voneinander H oder F.

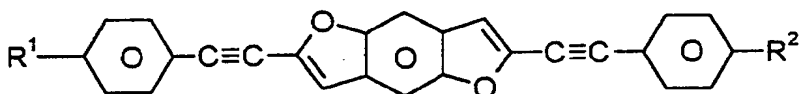
Besonders bevorzugte Formeln aus der Gruppe der Teilformeln I1 bis I13 sind die Formeln I1, I4, I9 und I13. Unter den Verbindungen der Formeln I4 sind diejenigen der Unterformeln I4a bevorzugt



I4a

$L^2$  und  $L^3$  = jeweils unabhängig voneinander H oder F.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I13 sind insbesondere diejenigen der Teilformel I13a:



I13a.

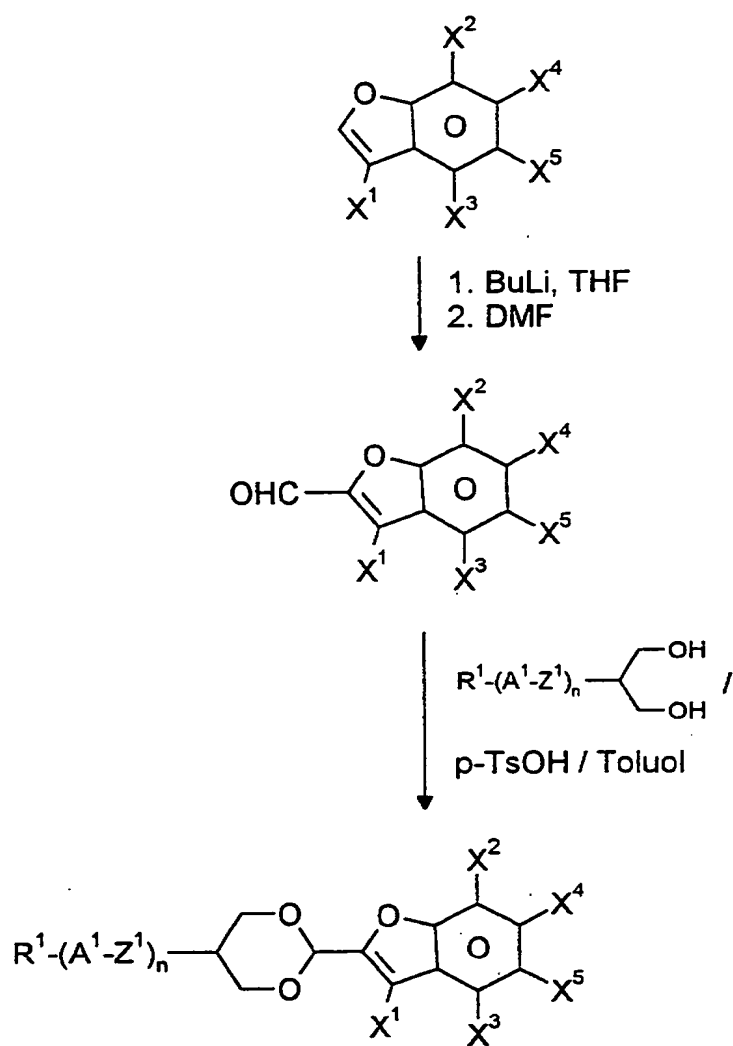
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

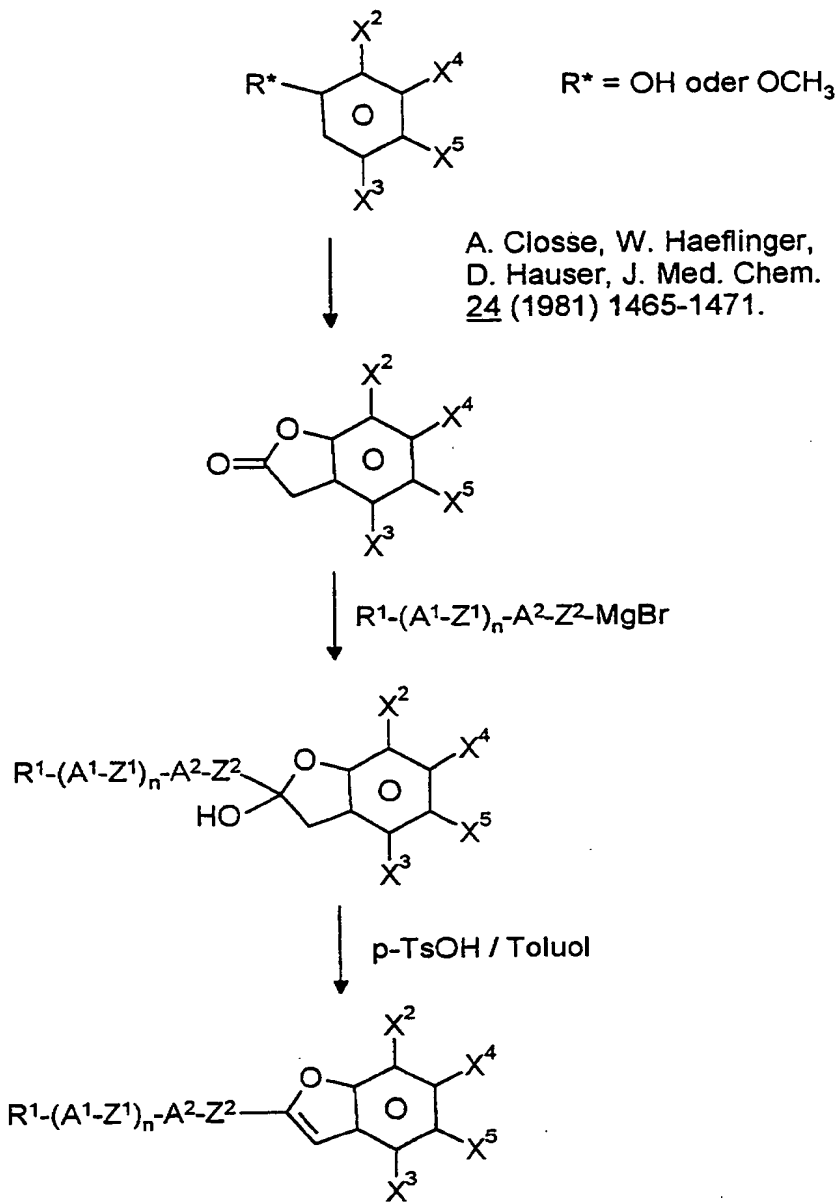
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. nach den folgenden Reaktionsschemata 1 bis 5 hergestellt werden:

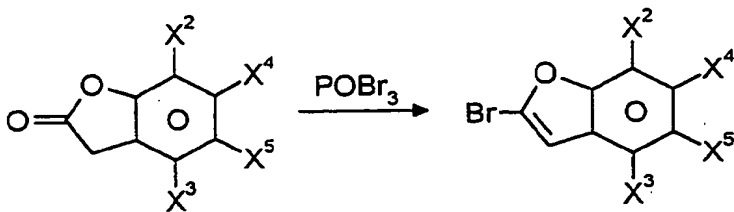
Schema 1



Schema 2



Schema 3



Der Bromsubstituent dient zur Einführung der mesogenen Gruppe  $\text{R}^1-(\text{A}^1-\text{Z}^1)_n-\text{A}^2-\text{Z}^2$ . Diese Einführung kann nach literaturbekannten Methoden erfolgen.

Schema 4

5

10

15

20

25

30

35

40

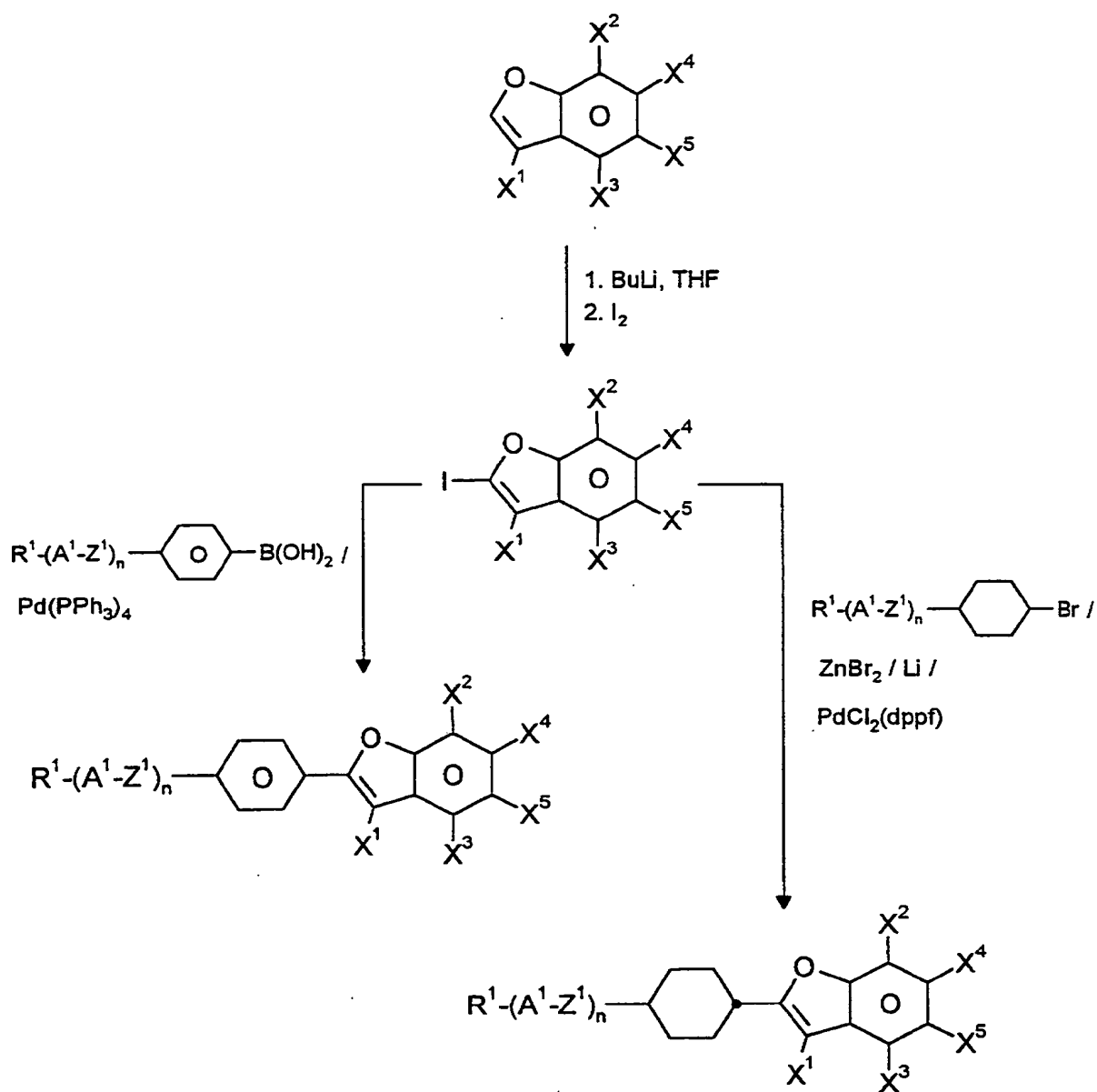
45

50

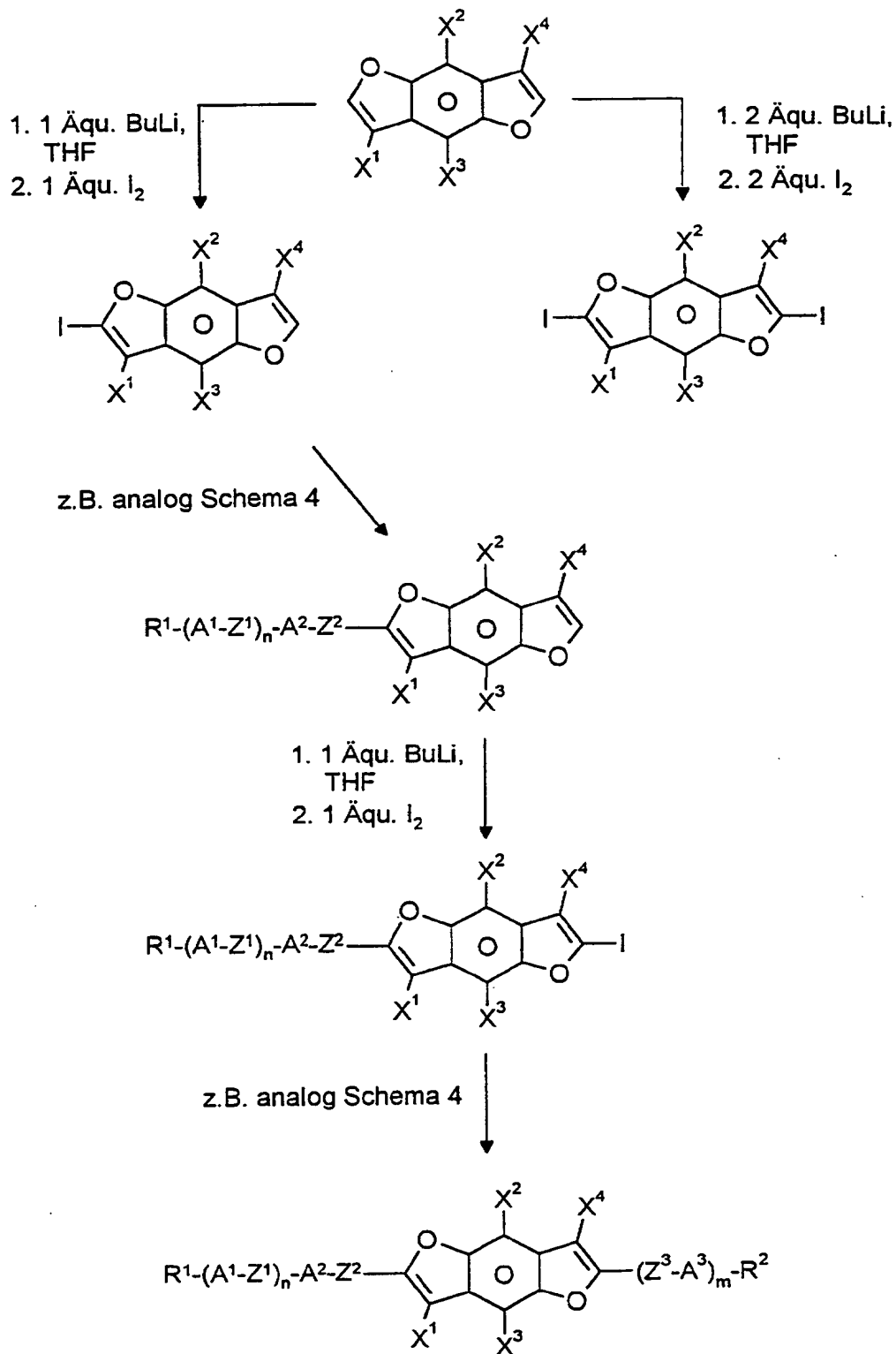
55

60

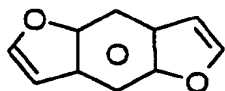
65



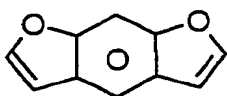
Schema 5



Die Verbindungen



(Benzo[1,2-b;4,5-b']difuran) und



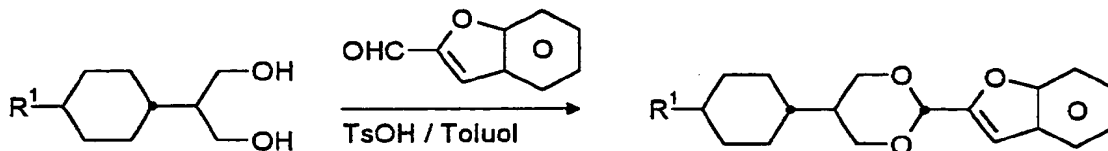
(Benzo[1,2-b;5,4-b']difuran) können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden.

Beispielsweise kann Benzo[1,2-b;4,5-b']difuran ausgehend von Essigsäure-2-formyl-4-methoxyphenylester erhalten werden. Nach Bromierung der Ausgangsverbindung und Verseifung des bromierten Esters wird 4-Brom-2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyd erhalten. Umsetzung dieses 2-Hydroxybenzaldehyds mit Chloressigsäureethylester und anschließende Decarboxylierung liefern 6-Bromo-5-methoxy-benzofuran. Nach Austausch des Bromsubstituenten durch eine Formylgruppe und Spaltung des Methylethers wird 5-Hydroxy-benzofuran-6-carbaldehyd erhalten. Diese Verbindung wird analog den oben beschriebenen Reaktionen durch Umsetzung mit Chloressigsäureethylester und anschließende Decarboxylierung in Benzo[1,2-b;5,4-b']difuran umgewandelt.

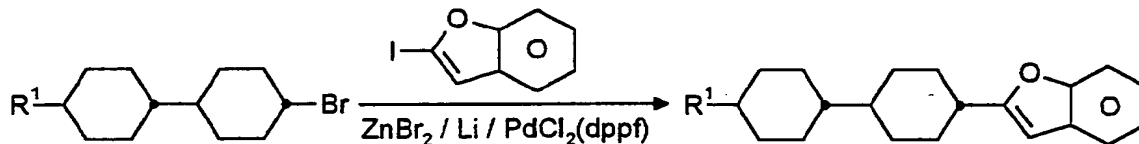
Benzo[1,2-b;5,4-b']difuran kann beispielsweise ausgehend von 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd erhalten werden. Umsetzung der Ausgangsverbindung mit Brommalonsäurediethylester liefert 6-Methoxybenzofuran-2-carbonsäure, aus der nach Veresterung, Einführung einer Formylgruppe und anschließender Esterspaltung 5-Formyl-6-methoxybenzofuran-2-carbonsäure erhalten wird. Decarboxylierung und Spaltung des Methylethers liefern 6-Hydroxy-benzofuran-5-carbaldehyd, der nach den obengenannten Reaktionen (Umsetzung mit Chloressigsäureethylester und anschließender Decarboxylierung) in Benzo[1,2-b;5,4-b']difuran überführt wird.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I werden wie folgt hergestellt:

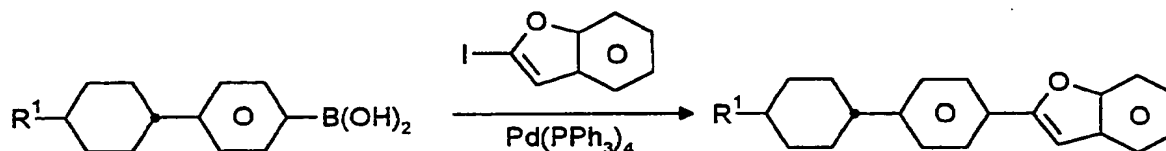
Schema 6



Schema 7

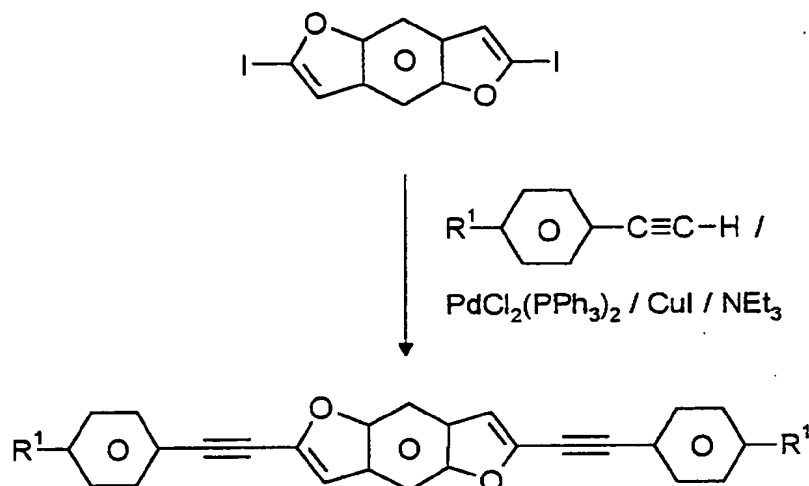


Schema 8





Schema 9



Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin, als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen  $-50^{\circ}$  und  $+250^{\circ}$ , vorzugsweise zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$ . Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und mit einem Säureanhydrid oder insbesondere Säurechlorid umsetzt.

Nitrile können durch Austausch von Halogenen mit Kupfercyanid oder Alkalicyanid erhalten werden.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin  $Z^1$ ,  $Z^2$  und/oder  $Z^3$   $-\text{CH}=\text{CH}-$  bedeutet, setzt man ein Arylhalogenid mit einem Olefin um in Gegenwart eines tertiärenamins und eines Palladiumkatalysators (vgl. R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 146). Geeignete Arylhalogenide sind beispielsweise Chloride, Bromide und Iodide, insbesondere Bromide und Iodide. Die für das Gelingen der Kupplungsreaktion erforderlichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, eignen sich auch als Lösungsmittel. Als Palladiumkatalysatoren sind beispielsweise dessen Salze, insbesondere Pd(II)-acetat, mit organischen Phosphor(III)-Verbindungen wie z. B. Triarylphosphanen, geeignet. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa  $0^{\circ}\text{C}$  und  $150^{\circ}\text{C}$  vorzugsweise zwischen  $20^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  arbeiten. Als Lösungsmittel kommen z. B. Nitrile wie Acetonitril oder Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol in Betracht. Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Arylhalogenide und Olefine sind vielfach im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Halogenierung entsprechender Stammverbindungen bzw. durch Eliminierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen oder Halogeniden.

Auf diese Weise sind beispielsweise Stilbenderivate herstellbar. Die Stilbene können weiterhin hergestellt werden

durch Umsetzung eines 4-substituierten Benzaldehyds mit einem entsprechenden Phosphorylid nach Wittig. Man kann aber auch Tolane der Formel I herstellen, indem man anstelle des Olefins monosubstituiertes Acetylen einsetzt (Synthesis 627 (1980) oder Tetrahedron Lett 27, 1171 (1986)).

Weiterhin können zur Kopplung von Aromaten Arylhalogenide mit Arylzinnverbindungen umgesetzt werden. Bevorzugt werden diese Reaktionen unter Zusatz eines Katalysators wie z. B. eines Palladium(0)komplexes in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, z. B. in siedendem Xylol, unter Schutzgas durchgeführt.

Kopplungen von Alkynyl-Verbindungen mit Arylhalogeniden können analog dem von A.O. King, E. Negishi, F.J. Vilani und A. Silveira in J. Org. Chem. 43, 358 (1978) beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Tolane der Formel I, worin  $Z^1$ ,  $Z^2$  und/oder  $Z^3$   $-C\equiv C-$  bedeuten, können auch über die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (Ann. 279, 319, 1984) hergestellt werden, bei der 1,1-Diaryl-2-halogenethylene umgelagert werden zu Diarylacetylenen in Gegenwart starker Basen.

Tolane der Formel I können auch hergestellt werden, indem man die entsprechenden Stilbene bromiert und anschließend einer Dehydrohalogenierung unterwirft. Dabei kann man an sich bekannte, hier nicht näher erwähnte Varianten dieser Umsetzung anwenden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH<sub>2</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat überführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C.

Zur Herstellung der lateral substituierten Fluor- oder Chlor-Verbindungen der Formel I können entsprechende Anilinderivate mit Natriumnitrit und entweder mit Tetrafluorborssäure (zur Einführung eines F-Atoms) oder mit Kupfer(I)-chlorid (zur Einführung eines Cl-Atoms) zu den Diazoniumsalzen umgesetzt werden, die dann bei Temperaturen von 100° bis 140° thermisch zersetzt werden.

Die Verknüpfung eines aromatischen Kerns mit einem nicht aromatischen Kern oder zweier nicht aromatischer Kerne erhält man vorzugsweise durch Kondensation einer lithium- oder magnesiumorganischen Verbindung mit einem Keton, falls zwischen den Kernen eine aliphatische Gruppe  $Z^1$ ,  $Z^2$  und/oder  $Z^3$  sein soll.

Die metallorganischen Verbindungen stellt man beispielsweise durch Metall-Halogen austausch (z. B. nach Org. React 6, 339-366 (1951)) zwischen der entsprechenden Halogen-Verbindung und einer lithiumorganischen Verbindung wie vorzugsweise n-Butyllithium, tert.-Butyllithium oder Lithium-Naphthalenid oder durch Umsatz mit Magnesiumspänen her.

Die Verknüpfung zweier aromatischer Ringe oder einer aliphatischen Gruppe  $Z^1$ ,  $Z^2$  und/oder  $Z^3$  mit einem aromatischen Ring erfolgt vorzugsweise durch Friedel-Crafts-Alkylierung oder Acylierung dadurch, daß man die entsprechenden aromatischen Verbindungen unter Lewis-Säure-Katalyse umsetzt. Geeignete Lewis-Säuren sind z. B. SnCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder besonders AlCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub>.

Weiterhin läßt sich die Verknüpfung zweier aromatischer Ringe durch die Ullmann-Reaktion (z. B. Synthesis 1974, 9) zwischen Aryljodiden mit Kupferjodid, vorzugsweise aber zwischen einer Aryl-Kupfer-Verbindung und einem Aryljodid, oder durch die Gomberg-Bachmann-Reaktion zwischen einem Aryl-Diazoniumsalz und der entsprechenden aromatischen Verbindung (z. B. Org. React 2, 224 (1944)) durchführen. Die Darstellung der Tolane der Formel I ( $Z^1$ ,  $Z^2$  und/oder  $Z^3$   $= -C\equiv C-$ ) erfolgt z. B. durch Umsetzung der entsprechenden Arylhalogenide mit einem Acetylid in einem basischen Lösungsmittel unter Übergangsmetallkatalyse. Bevorzugt können hier Palladium-Katalysatoren verwendet werden, insbesondere ein Gemisch aus Bis(Triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und Kupferjodid in Piperidin als Lösungsmittel.

Darüberhinaus können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Mehrfachbindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion sind Verbindungen entsprechend der Formel I, die aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer  $-CH_2CH_2-$ -Gruppe eine  $-CH=CH-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer  $-CH_2-$ -Gruppe eine  $-CO-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B. PtO<sub>2</sub>, PdO) auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrigalkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder  $-CH_2CH_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

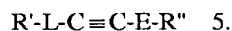
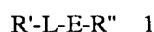
Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH<sub>4</sub> reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°.

Doppelbindungen können mit  $\text{NaBH}_4$  oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Toluene und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -F, -Cl, -NCS oder  $-(\text{O})_i\text{CH}_{3(k+1)}\text{F}_k\text{Cl}_l$ , wobei i 0 oder 1 und k+l 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung -F, -Cl, -NCS,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCHF}_2$  oder  $-\text{OCF}_3$  hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5% bis 90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40% insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp, z. B. S<sub>C</sub> = smektisch C, S<sub>A</sub> = smektisch A, S<sub>x</sub> = nicht identifizierte smektische Phase) und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. An bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Viskosität (mm<sup>2</sup>/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, stellt, falls erforderlich, je nach Konstitution des Endprodukts auf pH-Werte zwischen 2 und 10 ein, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyltert.-butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

THF: Tetrahydrofuran

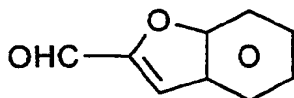
TsOH: p-Toluolsulfonsäure

PdCl<sub>2</sub> (dppf): (Diphenylphosphinoferrocen)palladiumdichlorid

Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0).

#### Beispiel 1

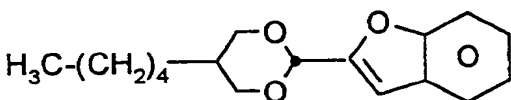
##### Schritt 1



**1**

Zu 93 mmol Benzo[b]furan in 70 ml THF werden bei 0°C unter Stickstoff 62 ml einer 15%igen Lösung von n-BuLi in n-Hexan langsam zugetropft. Anschließend wird 30 min. bei 0°C und 4,5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach werden 118 mmol DMF bei -30°C zugetropft und 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Es werden 30 ml einer 2 normalen wäßrigen Salzsäurelösung zugetropft und weitere 15 min nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1.

##### Schritt 2

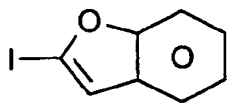


**2**

Ein Gemisch aus 10 mmol 2-Pentylpropan-1,3-diol, 10 mmol 1, 0,3 g TsOH und 220 ml Toluol wird 3 h am Wasserabscheider gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 2; K 76 l.

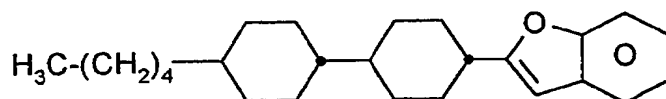
## Beispiel 2

## Schritt 1

3

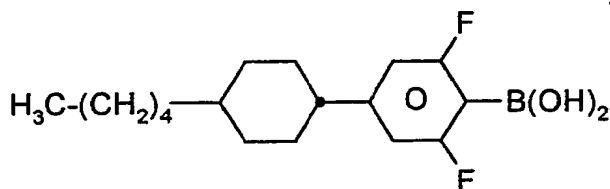
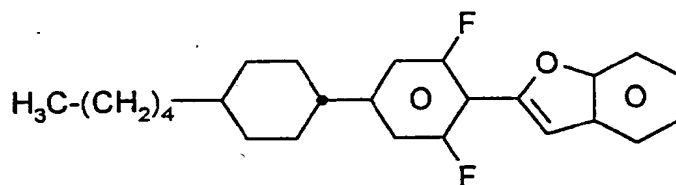
Zu 279 mmol Benzo[b]furan in 210 ml THF werden bei 0°C unter Stickstoff 187 ml einer 15%igen Lösung von n-BuLi in n-Hexan langsam zutropft. Anschließend wird 30 min. bei 0°C und 4,5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach werden 336 mmol Iod in 120 ml THF bei -40 bis -50°C zutropft und 30 min bei -45°C nachgerührt. Es werden 140 ml einer 39%igen Lösung von Natriumhydrogensulfit in Wasser langsam zu laufen gelassen, auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und mit 150 ml Wasser versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 3.

## Schritt 2

45

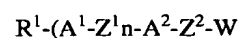
Bei 2°C werden zu 76 mmol 4, 38 mmol ZnBr<sub>2</sub> und 114 ml eines Toluol/THF-Gemisches (Toluol : THF 4 : 1) 152 mmol Lithium-Granulat zugegeben. Das Gemisch wird bei 5°C für 4 h mit Ultraschall behandelt, anschließend werden 75 mmol 3 und 0,6 g PdCl<sub>2</sub>(dppf) zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 75 ml einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 5; K 95 S<sub>B</sub> 96 N 166,7 l.

## Beispiel 3

67

Zu einem Gemisch von 46 mmol 3 und 42 mmol 6 in 150 ml THF werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei 40°C 20 ml einer pH-8-Pufferlösung und bei 50°C 0,4 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugeben. Anschließend wird 6 h refluxiert und durch Zugabe einer 4%igen Dinatriumtetraborat-10-hydratlösung der pH-Wert der Lösung zwischen 7 und 8 gehalten. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 7; K 81 N 121, 1 l.

Analog der Beispiele 1 bis 3 werden hergestellt:

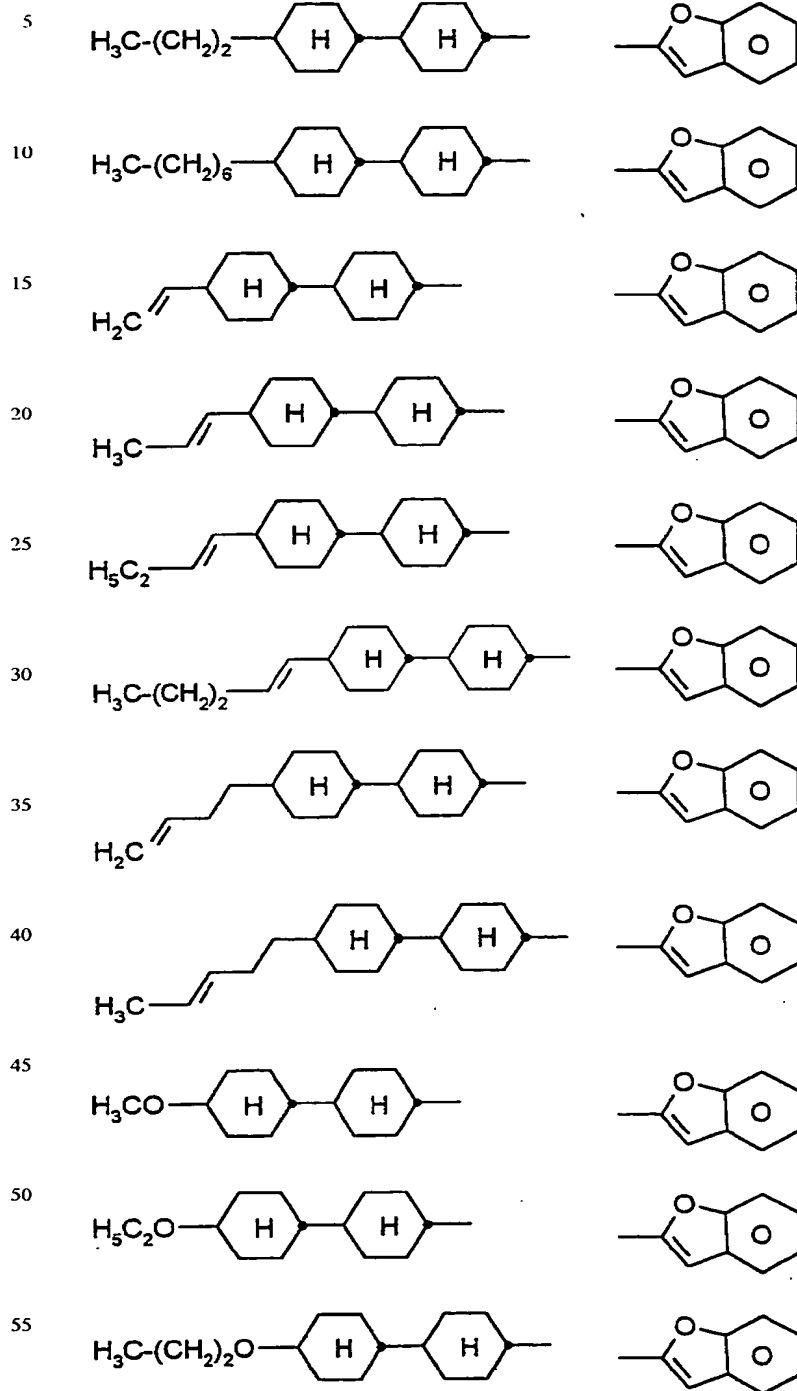


	$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$	W
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		
60		
65		

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$ 

W



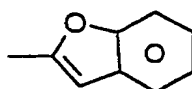
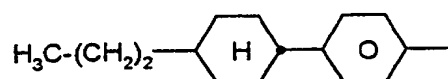
60

65

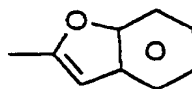
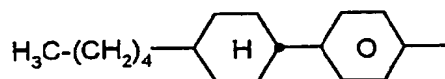


$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$

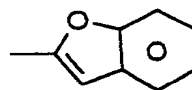
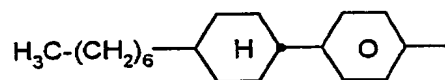
W



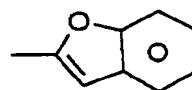
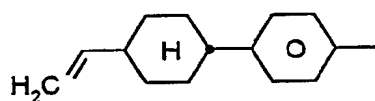
5



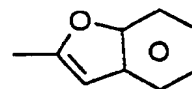
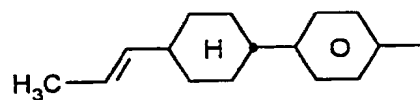
10



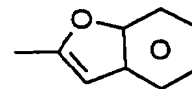
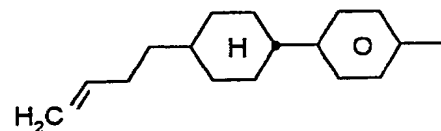
15



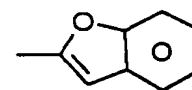
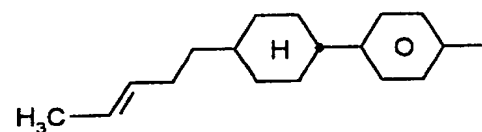
20



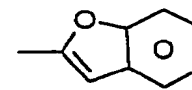
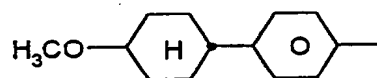
25



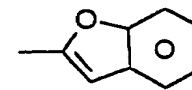
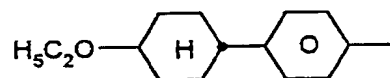
30



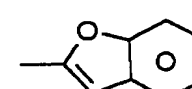
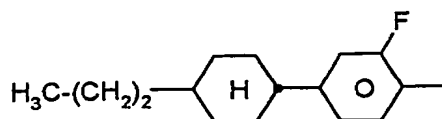
35



40



45



50

55

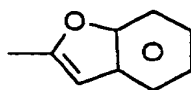
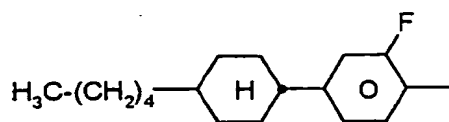
60

65

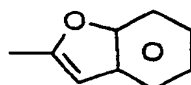
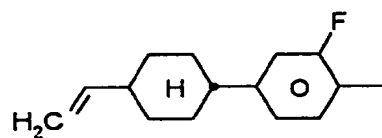
$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$ 

W

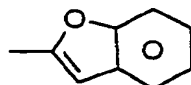
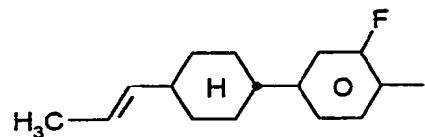
5



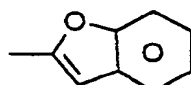
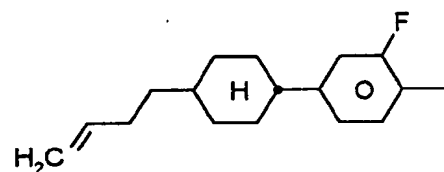
10



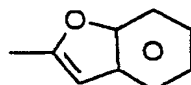
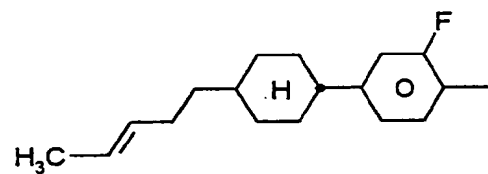
15



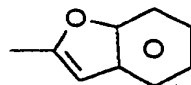
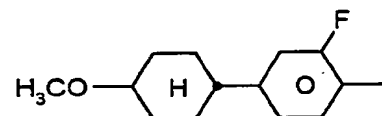
20



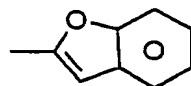
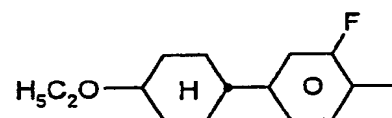
25



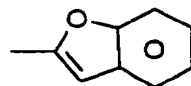
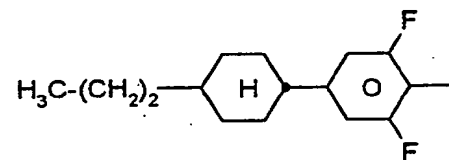
35



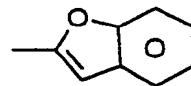
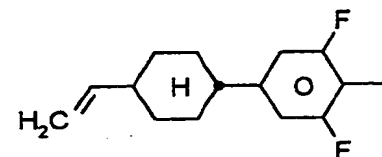
40



45



50



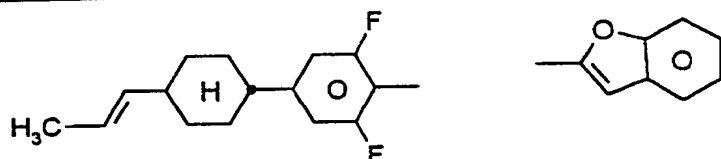
55

60

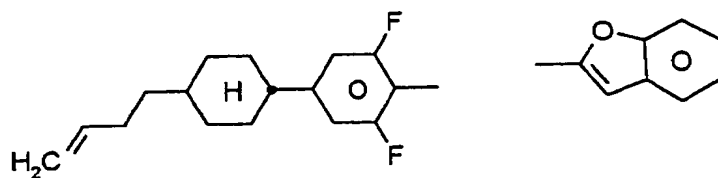
65

R<sup>1</sup>-(A<sup>1</sup>-Z<sup>1</sup>)<sub>n</sub>-A<sup>2</sup>-Z<sup>2</sup>-

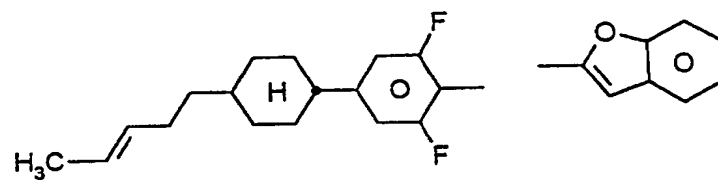
W



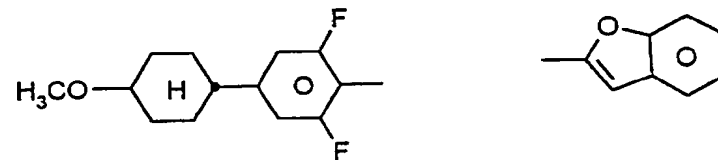
5



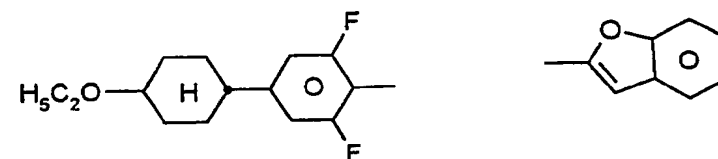
10



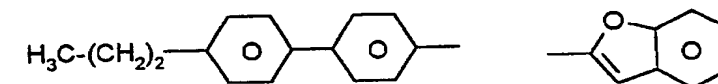
15



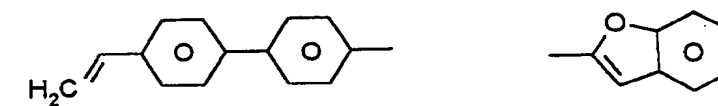
20



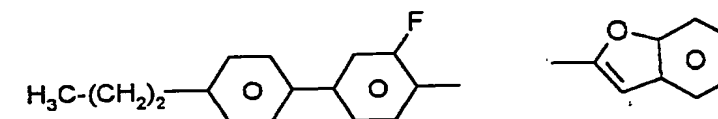
25



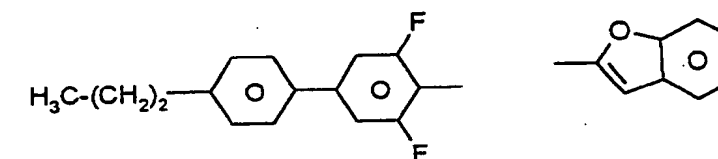
30



35



40



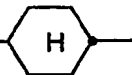
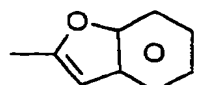
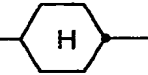
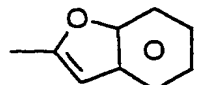
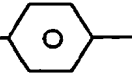
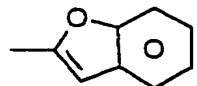
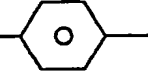
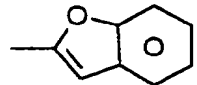
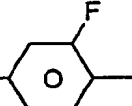
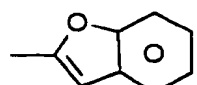
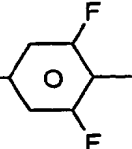
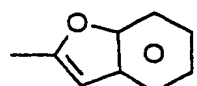


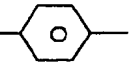
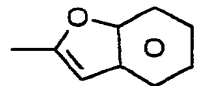
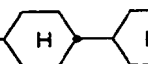

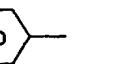
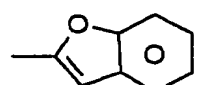
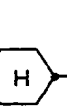
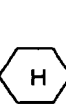
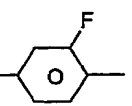
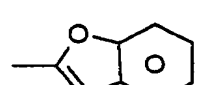
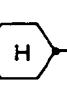
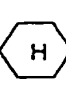
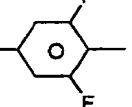
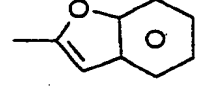
45

50

55

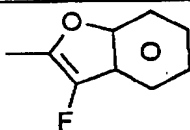
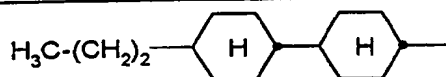
60

65

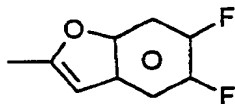
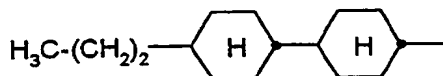
	$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$	W
5	$H_3C-(CH_2)_2-$ 	
10	$H_2C=$ 	
15	$H_3C-(CH_2)_2-$ 	
20	$H_2C=$ 	
25	$H_3C-(CH_2)_2-$ 	
30	$H_3C-(CH_2)_2-$ 	
35	$H_3C-(CH_2)_2-$   	
40	$H_2C=$   	
45	$H_3C-(CH_2)_2-$   	
50	$H_3C-(CH_2)_2-$   	
55		
60		
65		

$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$ 

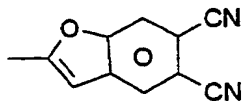
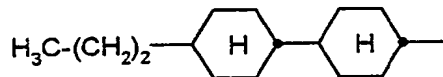
W



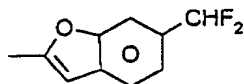
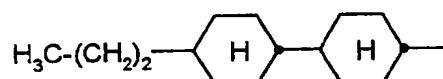
5



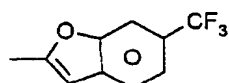
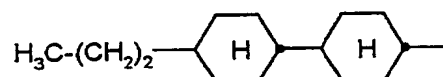
10



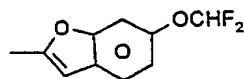
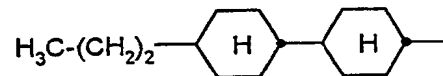
15



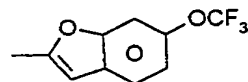
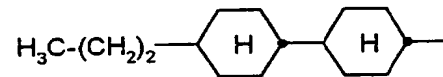
20



25



30



35

## Patentansprüche

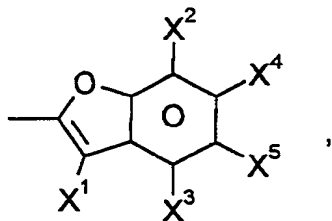
1. Optisch inaktive Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate der Formel I

40

 $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-W$  I

worin W

45



50

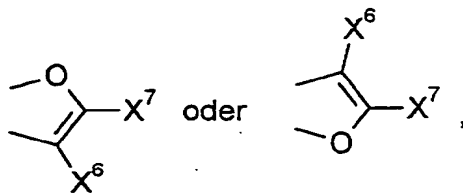
 $X^1$  bis  $X^3$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN,

55

$X^4$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN, einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 5 C-Atomen, einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei  $X^4$  oder  $X^5$  F, Cl oder CN bedeutet, wenn der andere dieser beiden Reste F oder CN ist, oder zusammen auch

60

65



10  $X^6$  und  $X^7$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN oder einer dieser beiden Reste auch  $(Z^3-A^3)_m-R^2$ ,  
 $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander II, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder  $CF_3$  oder einen  
 mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 12 C-  
 15 Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-,  
 -S-,  $\text{---}$ , -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander  
 verknüpft sind,

$A^1$  bis  $A^3$  jeweils unabhängig voneinander einen

a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O- und/  
 oder -S- ersetzt sein können

b) 1,4-Cyclohexenylenrest,

20 c) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2.2.2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste a), b) und c) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

25  $Z^1$  bis  $Z^3$  jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, - $CH_2$ O-, -O $CH_2$ -, - $CH_2CH_2$ -, -CH=CH-, -C $\equiv$ C- oder  
 eine Einfachbindung,

m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, und

m + n 0, 1 oder 2

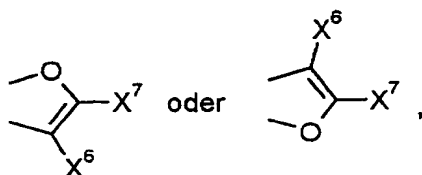
bedeuten.

30 2. Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  jeweils un-  
 abhängig voneinander einen geradkettigen unsubstituierten Alkylrest oder einen geradkettigen unsubstituierten Al-  
 kenylrest bedeuten.

3. Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

$X^1$  bis  $X^3$  jeweils unabhängig voneinander H oder F,

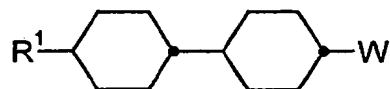
35  $X^4$  und  $X^5$  jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN, einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten  
 Alkyl- oder Alkoxyrest, oder zusammen auch



45  $X^6$  und  $X^7$  jeweils unabhängig voneinander H, F oder einer dieser beiden Reste auch  $-(Z^3-A^3)_m-R^2$   
 bedeuten, und  $Z^3$ ,  $A^3$ , m und  $R^2$  die angegebene Bedeutung besitzen.

4. Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß n 0  
 oder 1 und  $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander -C $\equiv$ C- oder eine Einfachbindung bedeuten.

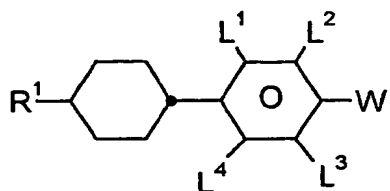
5. Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4 der Formel I1



I1

55 worin  $R^1$  und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

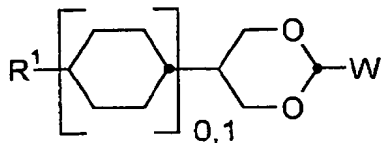
6. Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4 der Formel I4



I4

65 worin  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  und  $L^4$  H oder F sowie  $R^1$  und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

7. Benzofuran- und Benzodifuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4 der Formel I9



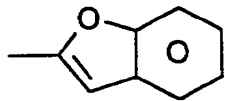
19

5

worin R<sup>1</sup> und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

8. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 7 worin W

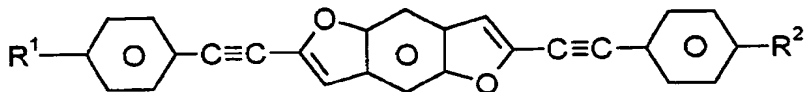
10



15

bedeutet.

9. Benzodifuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4 der Formel



20

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die angegebenen Bedeutungen besitzen.

10. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

11. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

25

12. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 11 enthält.

13. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 11 enthält.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**